

CLIPPEDIMAGE= JP403153512A

PAT-NO: JP403153512A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03153512 A

TITLE: PRODUCTION OF HIGH-CONDUCTIVITY GRAPHITE

PUBN-DATE: July 1, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ONISHI, TOSHIHIRO

NOGUCHI, MASANOBU

NAKANO, TSUYOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SUMITOMO CHEM CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP01292558

APPL-DATE: November 9, 1989

INT-CL (IPC): C01B031/04;H01B001/04 ;C08G061/04

US-CL-CURRENT: 252/502,264/29.6

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the good-quality and high-conductivity graphite useful for electric and electronic materials by heat-treating a polymeric sulfonium salt intermediate having a specified repeating unit to remove the cyclic sulfonium salt side chain and baking the obtained conjugated polymer.

CONSTITUTION: Poly-p-phenylenevinylene (having ≥10 or preferably 30-50,000 polymerization degree) having a repeating unit shown by formula I (X is a counter ion, Y is a ≥4C bifunctional substituent, and tetramethylene and hexamethylene are preferably used) is heat-treated at 0-400°C or preferably

at 60-350°C in an inert atmosphere to remove the cyclic sulfonium salt side chain. The formed polymer is drawn and then baked at ≥2000°C or preferably at 2500-3300°C to obtain a high-conductivity polymer. The polymer having the repeating unit shown by formula I is obtained by condensation-polymerizing a sulfonium salt monomer (e.g. p-xylene-bis(tetramethylsulfonium chloride)) shown by formula II with alkali.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-153512

⑪ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)7月1日

C 01 B 31/04
H 01 B 1/04
// C 08 G 61/04

1 0 2

6345-4G
7244-5G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 高導電性黒鉛の製造方法

⑮ 特 願 平1-292558

⑯ 出 願 平1(1989)11月9日

| | | | | |
|---------|------------|-----|---------------------|-------------|
| ⑰ 発 明 者 | 大 西 | 敏 博 | 茨城県つくば市北原6番 | 住友化学工業株式会社内 |
| ⑰ 発 明 者 | 野 口 | 公 信 | 茨城県つくば市北原6番 | 住友化学工業株式会社内 |
| ⑰ 発 明 者 | 中 野 | 強 | 茨城県つくば市北原6番 | 住友化学工業株式会社内 |
| ⑰ 出 願 人 | 住友化学工業株式会社 | | 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 | |
| ⑰ 代 理 人 | 弁理士 諸石 光熙 | | 外1名 | |

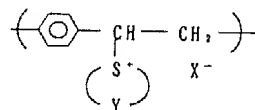
明 細 書

1. 発明の名称

高導電性黒鉛の製造方法

2. 特許請求の範囲

一般式

X⁻: 対イオン

Y: 2官能の炭素4以上を含む置換基

で示される繰返し単位を有する共役系高分子中間体を熱処理して、環状スルホニウム塩側鎖を脱離して得られる共役系高分子を2000℃以上で焼成することを特徴とする高導電性黒鉛の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は高導電性黒鉛の製造法に関する。

<従来の技術>

近年、天然もしくは人工の高純度のグラファイトと電子受容体もしくは電子供与体(以下ドーパントと称する)との錯化合物が金属並の高い電導度を示すことが発見され、炭素系材料が高導電性材料として注目されるようになってきた。この種の高導電性炭素材料はグラファイト構造が高度に発達したものであり、ドーパントとの錯化合物の形成によりさらに高導電性を発現する。一方、この観点から、高分子を熱処理により炭化、さらにグラファイト化した高導電性炭素材料を得ようとする試みがなされている。

ポリ-p-フェニレンビニレン(特開昭60-11215、特開昭61-10016号公報)、芳香族ポイミド(特開昭60-181129号公報)を不活性雰囲気下2000℃以上で熱処理するとグラファイト化が容易に進行、3000℃の処理で10⁴S/cmを越える高導電材料となり、しかもドーピングによりさらに10⁵S/cmを越える高導電性を示すことなどが知られている。

ポリ-p-フェニレンビニレンを用いた場合、二軸延伸処理を施したフィルムの方が完全にグラ

フィ

ファイト化することが知られている。一軸延伸フィルムでは3000℃程度の処理でも不完全にしかグラファイト化しないと言われていた。

<発明が解決しようとする課題>

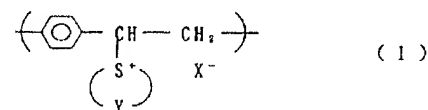
工業的には一軸延伸操作の方が容易であり、一軸延伸フィルムでもグラファイト化する方法が求められていた。

本発明者らはp-キシリレンビス(ジアルキルスルホニウムハライド)を原料として用いて合成されたスルホニウム塩高分子中間体の熱処理により得られるポリ-p-フェニレンビニレンフィルムでは、一軸延伸したものでは面配向性はX線のまったく検出されないことがグラファイト化しない原因であると推測した。そして、一軸延伸しても面配向性を有するポリ-p-フェニレンビニレン中間体を鋭意検討した結果、環状のスルフィドを用いたジスルホニウム塩モノマーを重合して得られるスルホニウム塩高分子中間体を一軸延伸すれば、面配向性を有するポリ-p-フェニレンビニレンフィルムが得られ、焼成により容易にグ

ラファイト化することを見だし本発明に至った。

<課題を解決するための手段>

すなわち、本発明は一般式(1)



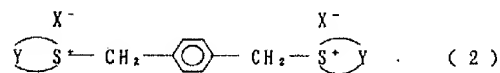
X⁻: 対イオン

Y: 2官能の炭素4以上を含む置換基

で示される繰返し単位を有する共役系高分子中間体を熱処理して、環状スルホニウム塩側鎖を脱離して得られる共役系高分子を2000℃以上で焼成することを特徴とする高導電性黒鉛の製造方法を提供する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いる共役系高分子中間体は一般式(2)



X⁻: 対イオン

Y: 2官能の炭素4以上を含む置換基

で表されるスルホニウム塩モノマーをアルカリで縮合重合させることにより得られる。一般式(2)に示したモノマーはp-キシリレンビススルホニウム塩であり、Yは炭素数4以上を含む2官能の置換基、例えばテトラメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン等があげられるが、特にテトラメチレン、ヘキサメチレンが好ましい。

スルホニウム塩の対イオンX⁻は常法により任意のものを用いることができる。例えば、ハロゲン、水酸基、4弗化ホウ素、過塩素酸、カルボン酸、スルホン酸イオン等を使用することができ、なかでも塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン及び水酸基イオンが好ましい。

高分子中間体はp-キシリレンビススルホニウム塩を水単独もしくは水に可溶な有機溶媒、例えばアルコール類との混合溶媒中でアルカリを用いて縮合重合して得ることができる。溶媒は、好ましくは水単独または水とこれに可溶な有機溶媒との混合溶媒で、より好ましくは水単独または水

とアルコール類の混合溶媒が効果的である。

縮合重合に用いるアルカリ溶液は、水もしくはスルホニウム塩と反応しない有機溶媒、例えばアルコール類と水の混合溶媒中でpH 11以上の強い塩基性溶媒であることが好ましく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、第4級アンモニウム塩水酸化物、スルホニウム塩水酸化物、強塩基性イオン交換樹脂(OH型)等を用いることが出来るが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、強塩基性イオン交換樹脂が好適に使用出来る。成形性に富んだ高分子中間体を得るためには分子量が充分大きいことが好ましく、少なくとも高分子中間体の重合度が10以上、好ましくは30ないし50000で、例えば分画分子量3500の透析膜による透析処理で透析されない分子量を有するようなものが効果的に用いられる。

本発明の方法によれば、高分子中間体はスルホニウム塩を側鎖に有する高分子量の高分子電解質(高分子スルホニウム塩)として得ることが出来るが、後述するごとく、熱、光、紫外線、強い塩

基性条件等に敏感であり、徐々に脱スルホニウム塩化が起こり、部分的に共役構造を有する高分子スルホニウム塩と成り易く、不均質となることがある。したがって、縮合重合反応は比較的低温、即ち少なくとも50℃以下で重合溶媒が固化しない温度以上で、特に25℃以下の温度で反応を実施することが好ましい。反応時間は特に限定はしないが、通常1分～50時間の範囲である。

このようにして得た高分子中間体の脱スルホニウム塩処理によりポリ-p-フェニレンビニレンが得られる。脱スルホニウム塩処理は熱、光、紫外線、強い塩基処理などの条件を適用することにより行うことができるが、十分に共役の程度の高い高分子をえるには加熱処理が好ましい。また、高分子スルホニウム塩の脱スルホニウム塩処理は不活性雰囲気で行うことが好ましい。

ここでいう不活性雰囲気とは処理中に高分子の酸化等の変質を起こさない雰囲気をいい、一般には窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスを用いて行われるが、真空下あるいは不活性媒体中

でこれを行っても良い。

熱により脱スルホニウム塩処理を行う場合、余りの高熱での熱処理は生成するポリ-p-フェニレンビニレンの分解をもたらす、低温では生成反応が遅く実用的でない、通常処理温度は0℃～400℃、好ましくは80℃～350℃が適する。また、処理時間は処理温度とのかねあいで適宜時間を選ぶことができるが、1分～10時間の範囲が工業上実的である。

また、高分子スルホニウム塩中間体の成形物を延伸配向させて熱処理することがグラファイト化には効果的である。これらの延伸配向処理は成形体単独あるいは膨潤溶媒中で脱スルホニウム塩処理を行う前に、もしくは成形体単独では脱スルホニウム塩化と同時に行うことができる。配向は成形方法を工夫することで、たとえば高いせん断力による押し出しなどでもできるが、高分子スルホニウム塩溶液から高分子中間体成形物を延伸加熱処理することにより高い配向性を付与することができる。

得られたポリ-p-フェニレンビニレンを不活性雰囲気下で2000℃以上で焼成すれば高導電性炭素材料となる。また、焼成するポリ-p-フェニレンビニレンは各種の延伸を施した方が効果的にグラファイト化できる。延伸には二軸延伸以外に一軸延伸でも効果的である。フィルム状の延伸には通常の熱延伸以外、ロール圧延による方法などが例示される。これらの高分子フィルムの厚みは特に限定されないが通常50μm以下、より好ましくは30μm以下である。

用いられる焼成温度は2000℃以上であり、好ましくは2000～3500℃であり、より好ましくは2500～3300℃である。焼成時間は特に限定されないが、焼成温度を考慮してポリ-p-フェニレンビニレンの炭化、グラファイト化が十分達成されるように適宜選択するのが好ましく、通常は5分～10時間が例示されるが、5分から2時間が工業的には好ましい。

これらのポリ-p-フェニレンビニレンはそのまま焼成に供することもできるが、その前に特定

の条件で予め熱処理（以下前処理と称する）を行ってもよい。前処理はポリ-p-フェニレンビニレンを窒素、アルゴン等の不活性雰囲気または真空中、500～1500℃、より好ましくは700～1500℃の温度で行われる。また、前処理においてはポリ-p-フェニレンビニレンを前処理の温度に昇温する際、該高分子が分解し始める温度以上、例えば約400℃以上においては1℃/分以上、好ましくは5℃/分以上の速い速度で前処理の温度にまで昇温するのが好ましく、1℃/分以下の昇温では焼成物の発泡の原因となり易い。

本発明で言う不活性雰囲気とは炭化、グラファイト化の過程で焼成物と反応しない雰囲気を意味し、窒素、アルゴン、ヘリウム等のガスや真空が例示される。好ましくは1500℃以下では窒素あるいは真空であり、1500℃以上ではアルゴンガスである。

焼成物は電子受容体もしくは電子供与体によるドーピング処理により、電導度がさらに向上し、 $10^4 \sim 10^5 \text{ S/cm}$ またはそれ以上に達する。ドー

パントについては特に限定されないが、従来グラファイトあるいはポリアセチレン、ポリピロールなどの共役系高分子において高導電性が見いだされている化合物を効果的に用いることができる。

ドーピングは、公知の方法、すなわちドーパントと直接気相もしくは液相で接触させる方法、電気化学的な方法、イオンインプランテーション等を実施することができる。

具体的には電子受容体としては、臭素、ヨウ素等のハロゲン、三塩化鉄、五フッ化砒素、五フッ化アンチモン、三フッ化ホウ素、三酸化硫黄、三塩化アルミニウム、五塩化アンチモン等のルイス酸類、硝酸、硫酸、クロルスルホン酸等のプロトン酸類が例示され、また、電子受容体としては、リチウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属類、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属類、その他希土類金属(Sm, Eu, Yb)、カリウムアミド、カルシウムアミド等の金属アミド類が例示される。

ドーピング量は特に制限はないが、好ましい含

有量は熱処理物の重量当り、0.1%~150%、特に好ましくは10%~100%である。

<発明の効果>

以上説明したように、本発明によれば良質な高導電性炭素材料を得ることができ、また本発明により電気、電子材料への応用が可能な種々の形状を有する高導電性炭素材料が提供される。

<実施例>

以下の実施例により更に詳細に本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

p-キシリレンビス(テトラメチレンスルホニウムブロミド) 44.0gをイオン交換水 500mlに溶解した液を0~5℃に氷冷した後、窒素バブリングにより系内を窒素置換した。この溶液に、同じように冷却、窒素置換を行った0.25規定の水酸化ナトリウム溶液400mlを約30分かけて滴下した。滴下後0~5℃で引き続き6時間重合を行ったところ白色の沈澱物が生成した。重合液を中和し、ろ過により沈澱物を回収した。この沈澱物は

メタノールに可溶であった。そこで、この沈澱物をメタノールに溶解した後、アセトンを加える方法で再沈処理を行ったところ、少量の不溶物が生成した。このものはメタノールに溶けにくかった。

一方、ろ液をさらに濃縮したところ沈澱が生じた。この沈澱物はメタノールに可溶であった。この溶液からキャストし、窒素気流中で乾燥したところ、淡黄色の中間体フィルムが得られた。これを4cm×4cmに切り取り、金枠に固定し、横型環状電気炉で窒素ガスの雰囲気中、200℃で2時間熱処理した。得られたフィルムの構造は赤外吸収スペクトルより、ポリ-p-フェニレンビニレンであることを確認した。

得られたポリ-p-フェニレンビニレンフィルムを横型環状電気炉で窒素ガスの雰囲気中、10℃/分の昇温速度で950℃まで昇温し、1時間前焼成を行った。室温まで冷却後、黒鉛発熱体タンマン炉を用いて、アルゴンガス雰囲気中で室温から2900℃まで1.5時間かけて昇温し、2900℃に20分間保ち、熱処理を行った。得られた熱処理物は厚

みが約11μmのフィルムであり、表面は金属光沢をしていた。このフィルムをアルゴンレーザー(波長514.5nm)を光源として日本分光R-800型ラマン分光光度計を用いてラマンスペクトルを測定した。このフィルムのラマンスペクトルには1590cm⁻¹に黒鉛構造による散乱が強く現れていた。

得られた熱処理フィルムの電気伝導度は $1.2 \times 10^4 \text{ S/cm}$ であった。これに硝酸をドーピングすると、 $1.2 \times 10^5 \text{ S/cm}$ の電導度を示した。

実施例2

p-キシリレンビス(テトラメチレンスルホニウムクロライド) 106gをイオン交換水1500mlに溶解した液を0~5℃に氷冷した後、窒素バブリングにより系内を窒素置換した。この溶液に、同じように冷却、窒素置換を行った0.25規定の水酸化ナトリウム溶液1200mlを約70分かけて滴下した。滴下後0~5℃で引き続き6時間重合を行ったところゲル状の沈澱物が生成した。重合液を中和し、多量のアセトンを加え、生成した沈澱物を回収した。この沈澱物はメタノールに可溶であ

った。そこで、この沈澱物をメタノールに溶解した後、メタノール/水混合溶媒中で透析処理した。

次に、透析処理した溶液を濃縮し、これにアセトンを加えて再沈した。この沈澱物をメタノールに溶解した後、ミリポアフィルターでろ過して精製されたPPV中間体溶液を得た。この溶液からキャストし、窒素気流中で乾燥し、淡黄色のPPV中間体フィルムを得た。これを4 cm×4 cmに切り、横型環状電気炉で窒素ガスの雰囲気中、熱一軸延伸し、次いで370℃で3時間熱処理して延伸したポリ-p-フェニレンビニレンフィルムを得た。この延伸フィルムを横型環状電気炉で窒素ガスの雰囲気中、900℃で10分間仮焼成した。室温まで冷却後、黒鉛発熱体タンマン炉を用いてアルゴンガス雰囲気中で室温から55分で1050℃、80分で2200℃、90分で2800℃、120分で2900℃まで昇温、引続き2900℃で30分焼成した。得られた熱処理物は厚みが約9 μmのフィルムであり、表面は金属光沢をしていた。

得られた熱処理フィルムの電気伝導度は $1.2 \times$

10^4 S/cm であった。これに硝酸をドーピングすると、 $1.0 \times 10^5 \text{ S/cm}$ の電導度を示した。

実施例3

実施例2で得られた熱処理フィルムに、 SO_3 を常法により気相からドーピングすると、 $1.0 \times 10^5 \text{ S/cm}$ の電導度を示した。

